



AUSLEGESCHRIFT

1 172 245

Nummer: 1 172 245
 Aktenzeichen: D 40746 IV a / 12 i
 Anmeldetag: 23. Januar 1963
 Auslegetag: 18. Juni 1964

1

Es ist bekannt, feinteilige naßgefällte Kieselsäure durch eine sogenannte Coating zu hydrophobieren. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man ein Silikonöl entweder auf die wäßrige Suspension einer gefällten Kieselsäure oder auf eine Aufschlammung des Trockenpulvers in einem organischen Lösungsmittel einwirken läßt.

Es ist auch bekannt, Silikonöl in Mengen bis zu 10% in einer Natriumsilikatlösung zu emulgieren und daraus mit einem Schwermetallsalz, welches mit der Kieselsäure eine schwerlösliche Verbindung bildet, ein modifiziertes Silicat auszufällen.

Es ist ferner bekannt, Kieselsäure oder Silicate durch Aufdämpfen von Organohalogensilan zu hydrophobieren.

Außerdem ist bereits die Behandlung eines Lösungsgemischs von 90% Natriumsilicat und 10% Natrium-methylsiliconat mit einem Wasserstoffionenaustauscher bekannt. Bei diesem Verfahren entsteht durch Neutralisation ein Sol, welches azeotrop entwässert und dann getrocknet wird.

Schließlich ist auch die Hydrophobierung durch Veresterung mit Alkoholen bei höheren Temperaturen beschrieben worden. Auch bei diesem Verfahren muß der überschüssige Alkohol durch Destillation zurückgewonnen werden.

Alle bekannten Coatingsverfahren haben zum Ziel, die große aktive Oberfläche der feinteiligen naßgefällten Kieselsäure mit einer möglichst dichten Schicht organischer Gruppen abzudecken. Dabei werden die Hydroxylgruppen gebunden oder durch organische Reste abgeschirmt, so daß sie bei der Anwendung der Kieselsäuren als Füllstoffe für Elastomere und andere Polymere nicht mehr zur Wirkung kommen. Diese Produkte verlieren außerdem infolge des leichten Abbaus der dünnen organischen Schicht ihre hydrophoben Eigenschaften sehr leicht. Abgesehen hiervon sind die bisher bekannten Hydrophobierungsverfahren zudem sehr umständlich und zeitraubend. Dies gilt insbesondere in denjenigen Fällen, in denen ein organisches Lösungsmittel zurückgewonnen werden muß.

Es wurde nun gefunden, daß man eine hydrophobe, sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber verseifenden Agenzien auszeichnende Kieselsäure durch Ausfällung von Alkalisilikatlösungen mit Mineralsäuren und Behandeln mit Organohalogensilanen, also auf dem Wege der Coating, herstellen kann, wenn man der in an sich bekannter Weise gewonnenen sauren Fällsuspension, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis etwa 90°C, ein Organohalogensilan beigibt, das Fällprodukt abfiltriert, aus-

Verfahren zur Herstellung einer hydrophoben naßgefällten Kieselsäure

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt
 vormals Roessler, Frankfurt/M., Weißfrauenstr. 9

Als Erfinder benannt:

Gottfried Kallrath, Brühl-Vochem,
 Dr. Hanns Biegler, Wesseling

2

wäscht und trocknet und dann einer Temperaturbehandlung bei etwa 300 bis etwa 400°C unterwirft.

Die erhaltenen Produkte weisen ein lockeres Gefüge auf und können leicht vermahlen werden. Durch die Temperaturbehandlung sind die in der Kieselsäureoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen weiter abgebaut worden, wodurch sich die hydrophoben Eigenschaften verstärken.

Da die erfindungsgemäße Behandlung in der in an sich bekannter Weise hergestellten Fällsuspension vorgenommen wird, ist die Anwendung besonderer Hydrophobierungsapparaturen überflüssig. Außerdem läßt sich die Kieselsäurefällsuspension rascher und vollständiger als die unbehandelte Suspension auswaschen. Man kann zu nahezu elektrolytfreien Produkten kommen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man in an sich bekannter Weise eine saure, beispielsweise einen pH-Wert von etwa 5 aufweisende Fällsuspension herstellt und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis etwa 90°C das Organohalogensilan möglichst langsam und unter gründlichem Rühren zugibt. Sodann empfiehlt es sich, zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit nachzurühren. Nach dem Filtrieren wird neutral gewaschen und der Filterkuchen z. B. in einem Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Produkt wird dann der Temperaturbehandlung bei etwa 300 bis etwa 400°C zugeführt, was beispielsweise in einem Muffelofen geschehen kann. Hierdurch erfolgt in Abbau der Hydroxylgruppen. Dieser kann in Abhängigkeit von dem jeweils gewünschten Grad der Hydrophobierung eine beliebige Zeit fortgesetzt werden. Bei der Behandlung in einem Muffelofen reichen im allgemeinen Zeiten von etwa 2 Stunden

aus. Zweckmäßig ist es jedoch, die Behandlung in einem Wirbel- oder Fließbett vorzunehmen, weil in diesem Fall der gewünschte Abbau fast momentan stattfindet.

Die hydrophoben Eigenschaften können ferner durch die Menge des verwendeten Organohalogensilans gesteuert werden. Im allgemeinen genügt es, Mengen von etwa 10 bis etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die ausgefällte trockene Kieselsäure, einzusetzen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Kieselsäuren können beispielsweise als Füllstoffe für Polychlorbutadien verwendet werden.

Unter den Organohalogensilanen werden jene bevorzugt eingesetzt, die 2 oder 3 Halogenatome tragen. Unter diesen werden wiederum die Chloride bevorzugt. Die organischen Reste in diesen Verbindungen können aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Natur sein. Die aliphatischen und die cycloaliphatischen Reste können außerdem ungesättigt sein. Zweckmäßigerweise sollen sie jedoch nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome in jeder Kette enthalten.

Beispiel

300 l Fällungssuspension mit 47 g SiO_2 pro Liter mit einem pH-Wert von 2,5 bis 2,6 werden in einen Rührbehälter eingefüllt. Unter kräftigem Rühren werden bei 70°C innerhalb von 35 Minuten 3,3 l (3,5 kg) Dimethyl-dichlorsilan zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei der Reaktionstemperatur gerührt, dann filtriert und neutral gewaschen. Der 16% Feststoff enthaltende Filterkuchen wird im Trockenschrank bei 140°C getrocknet. Die trockene Kieselsäure fällt in Form weicher Aggregate an, die in der Hand zerdrückt werden können. Sie wird gemahlen und bei 400°C 2 Stunden im Muffelofen behandelt. Das gemahlene Produkt bildet leichte Flocken, die im Aussehen den thermisch erzeugten Kieselsäuren eshr ähnlich sind.

| | |
|------------------------------|-----------------------|
| Spezifische Oberfläche | 144 m ² /g |
| Schüttgewicht | 48 g/l |
| Mittlere Teilchengröße | 20 μ |

Zur Prüfung der Beständigkeit der nach dem Beispiel gewonnenen Kieselsäure werden jeweils 2 g der Säure in einen Kolben zusammen mit 100 ml einer 1 n-Natronlauge eingebracht. Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler ausgestattet und taucht in ein auf 170°C erhitzte Elektrode ein, so daß in beiden Gefäßen Niveaugleichheit herrscht. Es wird die Zeit gemessen, die vom Beginn des Siedens bis zur vollständigen Auflösung der Säure vergeht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

| Art der hydrophoben Kieselsäure | Zeit (Minuten) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1. naßgefällt, mit Alkohol verestert | 50 |
| 2. naßgefällt, mit 2-Äthyl-hexanol verestert | 50 |
| 3. naßgefällt, mit Dimethylchlorsilan gecoatet | 60 |
| 4. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Dimethylchlorsilan behandelt, 2 Stunden bei 400°C gegläht | 230 |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer hydrophoben Kieselsäure durch Ausfällung von Alkalisilicatlösungen mit Mineralsäuren und Behandeln mit Organohalogensilanen, dadurch gekennzeichnet, daß man der in an sich bekannter Weise gewonnenen sauren Fällsuspension, vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 50 bis etwa 90°C, ein Organohalogensilan zugibt, das Fällprodukt abfiltriert, auswäscht und trocknet und dann einer Temperaturbehandlung bei etwa 300 bis etwa 400°C unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Organohalogensilan in Mengen von etwa 10 bis etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die ausgefällte trockene Kieselsäure, zugibt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperaturbehandlung in einem Wirbel- oder Fließbett vornimmt.